

Биметаллические кобальтовые катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂

А.Л.Лapidус, М.В.Цапкина, А.Ю.Крылова, Б.П.Тонконогов

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина

119991 Москва, Ленинский просп., 65, факс (095) 135–8856

Рассмотрены механизмы промотирования металлами VIII группы и рением кобальтовых катализаторов, применяющихся в синтезе углеводородов из СО и Н₂. Проанализированы свойства полученных каталитических систем. Библиография — 75 ссылок.

Оглавление

I. Введение	634
II. Общие сведения о процессе Фишера–Тропша	635
III. Биметаллические кобальтовые катализаторы	635
IV. Механизмы промотирования кобальтовых катализаторов благородными металлами и рением	641

I. Введение

Каталитические процессы являются основой нефтехимической промышленности и широко применяются в химических производствах. Дальнейшее совершенствование известных технологических процессов и повышение их эффективности невозможно осуществить без внедрения в практику новых катализаторов, обладающих более высокой активностью и селективностью. Для решения этих задач необходимо детальное исследование свойств и состава катализаторов, методов их приготовления, активации и т.д. Выявление взаимосвязи между строением активной поверхности катализатора и его свойствами и разработка теоретических основ

подбора катализаторов являются центральными проблемами науки о катализе.

В последние десятилетия широкое распространение получили исследования, связанные с заменой нефти на альтернативное сырье — природный газ, уголь и биомассу. Одним из наиболее перспективных способов использования этих видов сырья является их превращение в смесь монооксида углерода и водорода (так называемый синтез-газ) и дальнейшее получение из нее углеводородных продуктов (синтез Фишера–Тропша). Это направление становится все более конкурентоспособным для производства жидкого топлива и целей органического синтеза по сравнению с имеющимися технологиями переработки нефтепродуктов. Одной из основных задач усовершенствования синтеза Фишера–Тропша является разработка высокоактивных и высокоселективных катализаторов, позволяющих достичь наибольшей эффективности этого процесса.

В настоящее время из синтез-газа получают смеси алифатических углеводородов на железных и кобальтовых катализаторах. Селективными катализаторами синтеза линейных алканов являются Со-содержащие системы. Однако известные Со-катализаторы часто проявляют недостаточно высокую активность в отношении образования *n*-парафинов.

Биметаллические кобальтовые катализаторы имеют преимущества по сравнению с однокомпонентными системами, поскольку активность и селективность первых можно изменять в широких пределах. С целью повышения активности Со-катализаторов в синтезе углеводородов из СО и Н₂ в них вводят добавки переходных металлов VIII группы. Для создания теоретических основ поиска высокоактивных биметаллических катализаторов необходимо установить связь между физико-химическими и каталитическими характеристиками таких систем (активностью и селективностью в рассматриваемом процессе).

В данном обзоре суммированы и проанализированы опубликованные в последние 10–15 лет данные об исследо-

А.Л.Лapidус. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией каталитических реакций оксидов углерода ИОХ РАН.

Телефон: (095)938–3675, e-mail: albert@ioc.ac.ru

Область научных интересов: органический катализ; нефте-, газо- и углехимия.

М.В.Цапкина. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)938–3642, e-mail: mvtsap@yandex.ru
Область научных интересов: органический катализ, газо- и углехимия.

А.Ю.Крылова. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией «Центр исследований и разработок ЮКОС».

Телефон: (095)730–6101, e-mail: KrylovaAY@yukos.ru

Область научных интересов: газохимия, химия оксида углерода, синтез Фишера–Тропша и родственные реакции.

Б.П.Тонконогов. Кандидат химических наук, доцент кафедры газохимии, декан факультета химической технологии и экологии РГУНГ им. И.М.Губкина. Телефон: (095)135–8956

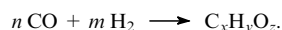
Область научных интересов: нефтехимия, органический катализ.

Дата поступления 24 сентября 2004 г.

ваниях кобальтсодержащих каталитических систем, используемых в синтезе жидких углеводородов из монооксида углерода и водорода. Отдельная глава посвящена механизмам промотирования этих катализаторов благородными металлами и рением.

II. Общие сведения о процессе Фишера – Тропша

Превращение синтез-газа в общем виде можно представить как восстановительную олигомеризацию монооксида углерода на гетерогенном катализаторе:

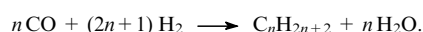


В зависимости от используемого катализатора, соотношения реагентов и условий (температура, давление) в результате реакции могут образовываться углеводороды (алканы, алкены) и/или кислородсодержащие производные (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, эфиры).¹ Обычно получается не индивидуальное вещество, а широкий спектр продуктов с различной длиной алкильной цепочки, характерный для реакций полимеризации. Молекулярно-массовое распределение продуктов этого превращения хорошо описывается простыми уравнениями, выведенными для полимеризационных процессов и учитывающими вероятности реакций роста и обрыва цепи.

С точки зрения термодинамики процесса возможно образование из CO и H₂ углеводородов с любой длиной цепи, различной степенью насыщенности (кроме ацетилена) и строением.¹ Первичными продуктами синтеза Фишера – Тропша являются олефины, которые в результате последующего гидрирования превращаются в алканы.

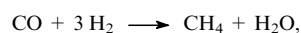
Традиционно для синтеза Фишера – Тропша использовали металлические катализаторы (часто их называют «контактами») на основе железа, кобальта, никеля и рутения, причем два первых нашли наиболее широкое применение в промышленности.

Как правило, при использовании в этом процессе железных катализаторов образуются смеси углеводородов (с большим содержанием олефинов и разветвленных парафинов) и кислородсодержащих соединений.^{1–3} Более перспективными катализаторами синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода в настоящее время считаются кобальтовые системы, поскольку в их присутствии с высокой селективностью образуются насыщенные углеводороды линейного строения с длинной цепью:

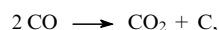


При синтезе Фишера – Тропша протекают побочные реакции:

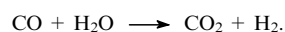
1) гидрирование монооксида углерода до метана



2) реакция Белла – Будуара (диспропорционирование CO)



3) равновесие водяного газа



Следует отметить, что во всем интервале температур, применяемых для синтеза парафинов из CO и H₂, могут протекать вторичные процессы: образование низших алкенов и их гидрирование, частичный гидрокрекинг и дегидрирование образующихся алканов, перегруппировки с переносом атома водорода и др.

Реальный состав продуктов, образующихся из CO и H₂, существенно отличается от теоретического равновесного.

Эта реакция является кинетически контролируемым процессом, и конечный состав ее продуктов в значительной степени определяется природой катализатора и условиями синтеза. На свойства Co-катализаторов синтеза Фишера – Тропша существенно влияет природа носителя, содержание активного металлического компонента, а также условия активации образцов.

III. Биметаллические кобальтовые катализаторы

1. Промотирование металлами подгруппы железа

В последние годы интерес исследователей привлекают биметаллические катализаторы синтеза Фишера – Тропша. В первых, изменяя соотношение металлов, можно в широких пределах регулировать их каталитические свойства.^{4–7} Во вторых, сочетание нескольких активных компонентов в катализаторе делает его более стабильным и повышает устойчивость к отравлению и закоксуыванию.⁸

В синтезе Фишера – Тропша используют предварительное восстановление (или активацию) гетерогенных катализаторов. Все катализаторы как в процессе восстановления, так и при синтезе углеводородов из CO и H₂ претерпевают химические (так называемые фазовые) изменения. Например, восстановленные Fe-образцы при взаимодействии с синтез-газом образуют карбиды и оксиды, причем предварительное карбидирование поверхности катализатора способствует увеличению его активности. Кобальтовые катализаторы, напротив, значительно менее склонны образовывать карбиды, а карбидирование поверхности перед проведением процесса заметно снижает их активность. Тем не менее введение обоих металлов (железа и кобальта) в состав катализатора позволяет осуществлять конверсию синтез-газа в углеводороды.^{9,10}

Для повышения активности и селективности кобальтовых катализаторов их промотируют переходными металлами VIII группы и рением. Авторы работы¹¹ исследовали различные катализаторы в синтезе Фишера – Тропша при 250°C и давлении 10 атм. Например, по данным¹¹, активность 10% Co/SiO₂ и 10% Fe/SiO₂ оказалась необычно низкой по сравнению с данными других авторов (см. работы^{12–16}). Конверсия монооксида углерода на них составила 5.2 и 0.2% соответственно. При введении в катализатор двух металлов (Fe и Co) его активность возрастала по сравнению с одноконтентными системами и зависела от их соотношения. Так, снижение отношения (мас.) Fe:Co с 3 до 0.35 (при общем содержании металлов в катализаторе 10%) приводило к увеличению степени превращения CO с 7.7 до 21.5%, повышению селективности образования углеводородов с числом атомов углерода ≥ 2 (C₂₊) с 49.8 до 71.6% и уменьшению количества метана в продуктах реакции с 50.2 до 28.4%. Следует отметить, что при снижении относительного содержания железа в составе биметаллического контакта увеличивался выход парафинов C₂–C₅ и уменьшался выход углеводородов C₆+

Авторы работы¹¹ изучили также свойства 10%-ных Co–Ni-содержащих систем, которые проявили более высокую активность в синтезе Фишера – Тропша, чем монометаллические катализаторы (Co/SiO₂ и Ni/SiO₂). При повышении отношения (мас.) Co:Ni с 0.35 до 3 (общее содержание металлов также составляло 10%) конверсия CO увеличивалась, проходя через максимум (32.3%) при отношении Co:Ni = 1. Селективность образования углеводородов C₂+ для данной серии образцов практически не изменялась (67–71%). Состав продуктов, синтезированных на Co–Ni-контактах, был иным, чем на Fe–Co-образцах: первые содер-

жали меньше олефинов и больше углеводородов C_{6+} . В присутствии Co–Ni-катализатора образовывались более тяжелые углеводороды по сравнению с монометаллическими образцами.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано,¹¹ что на поверхности восстановленных монометаллических катализаторов Co/SiO₂, Ni/SiO₂ и Fe/SiO₂ присутствовали оксидные фазы данных металлов. В случае биметаллических образцов при восстановлении происходило сплавление кобальта с железом или никелем. Это облегчало восстановление оксидов железа и кобальта до металлов, в результате чего оксидные фазы на поверхности катализаторов отсутствовали. Сплавление Co и Ni также облегчало их восстановление, что приводило к увеличению количества активированных реагентов — водорода и монооксида углерода (по результатам метода термопрограммированной десорбции CO и H₂) — и к повышению активности катализаторов. В работах^{17, 18} установлено, что присутствующие на поверхности Fe–Co-контактов частицы их сплавов неоднородны по размеру. В изученных условиях эти металлы не образуют карбидных фаз, вследствие чего проявляют более высокую гидрирующую способность, чем участки поверхности с карбидной фазой.

При изучении Co–Ni-катализаторов, нанесенных на ZrO₂, показано,¹⁹ что увеличение концентрации Co (изменение отношения (мас.) Co : Ni от 0.3 до 2.4) вызывало двукратное уменьшение доли легких углеводородов (C₁–C₄) и повышение содержания парафинов C₅₊ (с 35 до 63%) в полученных продуктах. Конверсия CO при этом практически не менялась и составляла 4–5% при 250°C и атмосферном давлении. При использовании метода термопрограммированного восстановления (ТПВ, см. ниже) установлено, что при введении Ni в состав Co/ZrO₂-катализатора сигналы в спектре ТПВ смещаются в область более низких температур. Авторы предположили, что присутствие никеля способствует более легкому восстановлению оксида кобальта вследствие эффекта спилловера водорода. Никель, восстанавливаясь раньше кобальта, адсорбирует и активирует водород, тем самым способствуя его перемещению к оксиду кобальта.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что введение второго металла в состав Co-катализаторов повышает их активность, а также делает возможным регулирование селективности контактов при образовании широкого спектра углеводородов.

2. Промотирование благородными металлами и рением

Введение в состав кобальтовых катализаторов десятых и даже сотых долей процента благородного металла приводит к существенному изменению их физико-химических и каталитических свойств. Показано,^{20, 21} что Co-катализаторы, промотированные Pt, Rh, Pd, Ru, а также Re, проявляют высокую активность и селективность в отношении образования алифатических жидких и твердых углеводородов различного строения и позволяют проводить процесс при относительно невысоких температурах (190–200°C).

а. Изучение биметаллических кобальтовых катализаторов физико-химическими методами

Эффект промотирования кобальтовых катализаторов изучали различными физико-химическими методами, в первую очередь методом термопрограммированного восстановления (ТПВ). Этот метод используют для изучения способности катализатора к восстановлению, а также для установления состава невосстановленного катализатора.

Спектр ТПВ образца 20% Co/Al₂O₃ (приготовлен пропиткой носителя нитратом кобальта), представлен на рис. 1

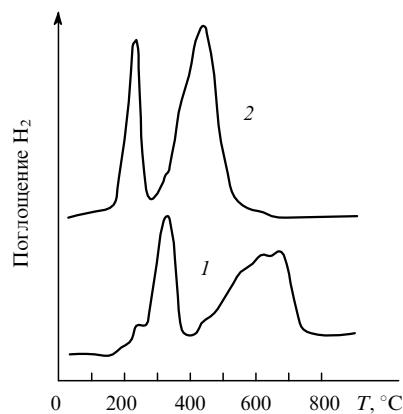


Рис. 1. Спектры ТПВ катализаторов Co/Al₂O₃ (1) и Co–Ru/Al₂O₃ (2) после прокалывания при 300°C в течение 14 ч.²²

(кривая 1).²² Добавление к нему 0.5% Ru (из соответствующего нитрозилнитрата) способствовало более легкому восстановлению Co-катализатора: сигналы в спектре ТПВ Co–Ru-содержащего контакта (см. рис. 1, кривая 2) сместились почти на 100°C в область более низких температур. Оксид кобальта в биметаллическом образце практически полностью восстанавливался до Co⁰ (в случае непромотированного катализатора восстановление происходит только на 60%). Авторы работы²² предположили, что рутений, восстанавливаясь из оксида раньше, чем кобальт, адсорбирует водород и активирует его. Последний посредством спилловера перемещается к Co₃O₄, способствуя более легкому его восстановлению. Возможно, рутений ингибирует также образование трудновосстанавливаемых соединений кобальта (например, препятствует взаимодействию оксида Co с Al₂O₃ с образованием Co–Al-шпинели) или способствует их частичному восстановлению. Это предположение подтверждается отсутствием в спектре ТПВ Co–Ru-катализатора высокотемпературного пика в области температур > 450°C, тогда как в спектре монометаллического кобальтового образца наблюдается сигнал с $T_{\text{макс}} = 600^\circ\text{C}$. По данным хемосорбции водорода при промотировании Co-катализатора рутением количество атомов металлического кобальта, расположенных на поверхности образца, увеличивается втрое.

Спектры ТПВ Co-образцов с добавками (0.3%) палладия или рутения также содержали два сигнала, смещенные в более низкотемпературную область по сравнению со спектром монометаллического катализатора 10% Co/Al₂O₃.²³ В случае промотирования рутением первый сигнал был сдвинут на 46, второй — на 9°C; для Co–Pd-контакта наблюдался более ощутимый сдвиг — 195 и 72°C соответственно.

Авторы работы²⁴ исследовали влияние добавок палладия к катализатору Co/SiO₂, приготовленному золь–гель-методом (рис. 2). Очень широкий пик в спектре ТПВ монометаллического Co-контакта (кривая 1) указывает на присутствие высокодисперсных частиц кобальта. Введение Pd в такой контакт способствует увеличению в нем после восстановления содержания металлического Co. При массовом отношении Co : Pd = 2 (см. рис. 2, кривая 2) пик, характеризующий восстановление оксида кобальта, сдвигался от 450°C (рис. 2, кривая 1) до 375°C. Следует отметить, что монометаллический контакт 5% Pd/SiO₂ восстанавливался при 150°C (рис. 2, кривая 5). Увеличение содержания Pd вызывало еще более заметный сдвиг характеристического пика — до 350°C (рис. 2, кривые 3, 4). Плечо при 220°C, по мнению авторов, свидетельствует в пользу образования биметаллических частиц Co–Pd, что подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

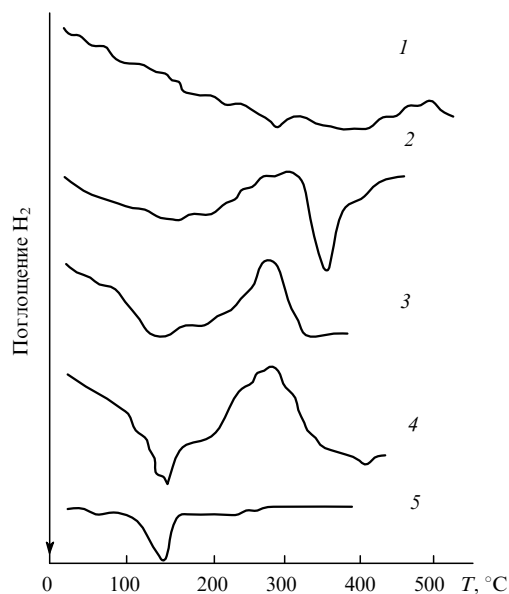


Рис. 2. Спектры ТПВ образцов Co/SiO_2 (1); Co-Pd/SiO_2 (2–4); Pd/SiO_2 (5).²⁴

Атомное отношение $\text{Co} : \text{Pd}$ равно 2 (2), 1 (3), 0.5 (4).

Образование биметаллических частиц в условиях ТПВ было обнаружено^{25–27} также при изучении Co -катализаторов, содержащих родий. Для приготовления образцов использовали различные оксидные носители — SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Более подробно особенности этих каталитических систем будут рассмотрены ниже.

В качестве примера приведем данные, полученные методом ТПВ для образцов Co/SiO_2 , Rh/SiO_2 , а также для биметаллического катализатора Co-Rh/SiO_2 (общее содержание металлов 4.9%, соотношение (ат.) $\text{Co} : \text{Rh} = 1 : 1$), приготовленного методом пропитки из нитрата кобальта и хлорида родия (рис. 3).²⁵ Катализатор Rh/SiO_2 полностью восстанавливался при 140°C. Восстановление контакта Co-Rh/SiO_2 происходило при более низкой температуре (237°C), чем монометаллического кобальтового образца (327°C). Это свидетельствует об увеличении скорости восстановления нитрата и оксида кобальта в присутствии родия. Установлено,²⁵ что восстановленный катализатор Co-Rh/SiO_2 содержит биметаллические частицы, внутренняя часть

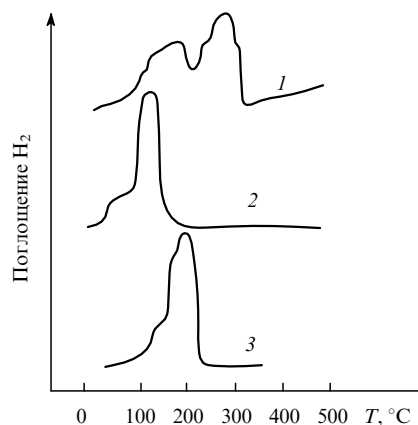


Рис. 3. Спектры ТПВ катализаторов Co/SiO_2 (1), Rh/SiO_2 (2) и Co-Rh/SiO_2 (3).²⁵

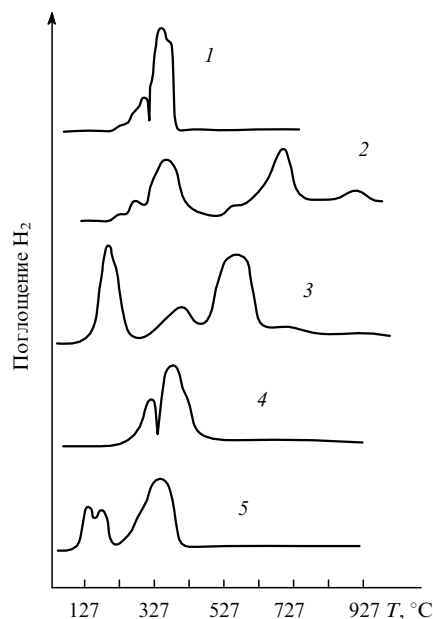


Рис. 4. Спектры ТПВ образцов Co_3O_4 (1), 9% $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ (2), 9.2% $\text{Co-0.4\%Pt/Al}_2\text{O}_3$ (3), 8.9% Co/SiO_2 (4), 8.7% $\text{Co-0.4\%Pt/SiO}_2$ (5).²⁸

которых обогащена металлическим родием, а внешняя — кобальтом (см. ниже, раздел IV).

Введение платины в состав Co -содержащих систем также облегчает восстановление оксидов кобальта.^{28–30} На рис. 4 представлены результаты исследования методом ТПВ эффекта промотирования Co -катализаторов платиной.²⁸ При сравнении спектров ТПВ монометаллического образца (9% $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, рис. 4, кривая 2) и образца 9% $\text{Co-0.4\%Pt/Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4, кривая 3) видно, что пики, относящиеся к восстановлению оксидных фаз кобальта, во втором случае смещены более чем на 100°C в низкотемпературную область. Пик, соответствующий восстановлению Co_3O_4 , сдвигается с 377 к 207°C, а пик, характеризующий смешанные оксиды кобальта и алюминия, — с 717 к 587°C. В спектре ТПВ Co-Pt -образца присутствовал также дополнительный сигнал (417°C), который авторы работы²⁸ отнесли к процессу восстановления Co_3O_4 без участия платины. При использовании в качестве носителя SiO_2 наблюдаются аналогичные зависимости (см. рис. 4, кривые 4 и 5): при промотировании платиной пик, характеризующий восстановление Co^{3+} в Co^{2+} , сдвигался с 327 в область 147–177°C; сдвиг пика, отнесенного к восстановлению Co^{2+} в Co^0 , был менее значительным (с 397 к 357°C).

Как и в случае платины, при промотировании кобальтового катализатора рением (образец 20% $\text{Co-1\%Re/Al}_2\text{O}_3$),³¹ сигналы в спектрах ТПВ смещались в низкотемпературную область по сравнению с монометаллическим образцом (рис. 5). Однако если платина способствует восстановлению при более низкой температуре основных оксидных фаз кобальта на поверхности биметаллического контакта, то в случае добавок рения восстанавливается как высокодисперсная поверхностная фаза Co ($T_{\text{макс}} = 727^\circ\text{C}$ в монометаллическом образце, сдвиг сигнала на 200°C), так и шпинель CoAl_2O_4 . Последняя практически полностью восстанавливается в присутствии рения, о чем свидетельствует отсутствие сигнала при температурах $> 800^\circ\text{C}$. Следует отметить, что спектр ТПВ монометаллического Re -образца содержит единственный сигнал при 425°C.

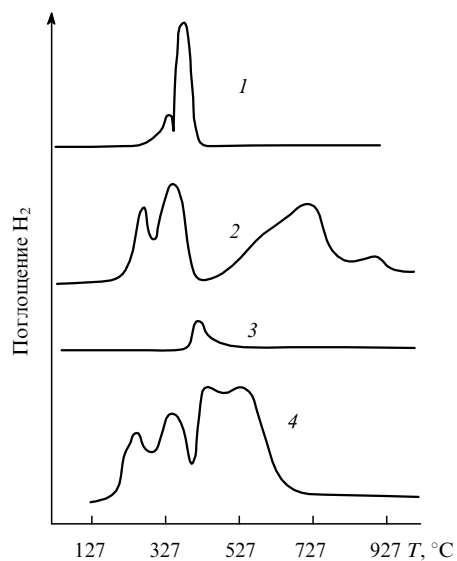


Рис. 5. Спектры ТПВ образцов Co_3O_4 (1), $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3), $\text{Co}-\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4).³¹

При промотировании катализатора 8.7% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ платиной и рением наблюдается увеличение степени восстановления (R_{Co}) и дисперсности (D) металлического кобальта.³² Первая величина характеризует долю атомов металлического кобальта по отношению к общему числу атомов Co в катализаторе; вторая — долю поверхностных атомов металла по отношению к общему числу атомов металлического кобальта.

Добавка	Без добавки	1% Pt	1% Re
R_{Co} , %	52	79	78
D , %	6.7	13.9	16.5

Приведенные данные подтверждают, что добавки Pt и Re облегчают восстановление оксидов кобальта.

Однако, по мнению других исследователей,³³ добавки рения, в отличие от благородных металлов, не влияют на процесс восстановления кобальтовых катализаторов. Так, при введении 0.6% Re в образец 5% $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ степень восстановления кобальта не менялась и составляла 48%. Спектры ТПВ монометаллического Co -образца и промотированного рением катализатора также были практически идентичными. Но следует отметить, что при добавлении рения в состав Co -катализатора увеличивалась дисперсность металлического кобальта (с 8 до 12.5%) и, соответственно, уменьшался размер его кристаллитов (с 12 до 8 нм).

В работе³⁴ методом ТПВ изучено формирование биметаллических катализаторов $\text{Co}-\text{M}/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$). Образцы готовили многократной пропиткой носителя растворами солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 , PdCl_2 или комплекса $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (acac — ацетилацетонат). После каждой пропитки, кроме последней, образец прокаливали при 450°C. Результаты представлены на рис. 6 и 7, где для удобства сравнения спектры ТПВ совмещены. Установлено, что на поверхности невосстановленного катализатора Co/SiO_2 (см. рис. 6, кривая 1) присутствуют нитрат и оксид кобальта. Нитрат кобальта претерпевает восстановительное разложение при $T_{\text{макс}} = 235$ и 278°C, а оксид ступенчато восстанавливается до Co^0 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) при $T_{\text{макс}} = 330$ и 412°C. На поверхности образца также присутствуют трудновосстанавливаемые соединения Co -носитель ($T_{\text{макс}} = 479^\circ\text{C}$). Введение добавок платины, палладия и родия (см. рис. 6, кривые 2–4) в монометаллический катализатор приводит к заметному смещению всего спектра ТПВ в

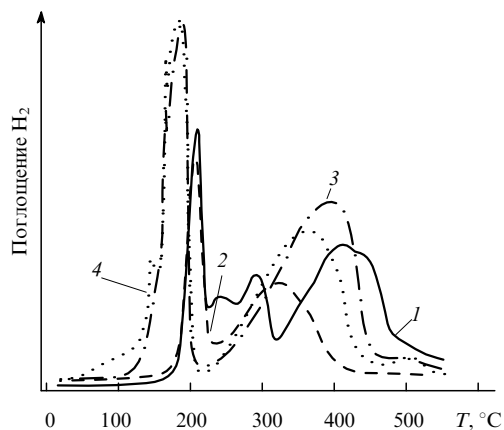


Рис. 6. Спектры ТПВ образцов Co/SiO_2 (1) и $\text{Co}-\text{M}/\text{SiO}_2$, где $\text{M} = \text{Rh}$ (2), Pd (3), Pt (4).³⁴

низкотемпературную область, а также к появлению в двух первых случаях (Pt и Pd) отдельного сигнала при температурах $< 200^\circ\text{C}$. Этот пик характеризует восстановление оксида платины (палладия) или смешанных оксидов Co и $\text{Pt}(\text{Pd})$. Присутствие на поверхности фазы, содержащей благородный металл, позволило авторам сделать предположение об ее участии в автокаталитическом восстановлении образцов. Рутений же не образовывал отдельной фазы на поверхности биметаллического контакта и практически не влиял на восстановление основных оксидных фаз кобальта, о чем свидетельствует близость спектров ТПВ образцов, содержащих и не содержащих добавки Ru (см. рис. 7). По-видимому, свойства восстановленных биметаллических кобальтсодержащих катализаторов зависят от природы промотирующего агента. Авторами³⁴ была предложена модель формирования активных центров катализаторов $\text{Co}-\text{M}/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$), которая будет рассмотрена ниже.

Таким образом, введение Pd, Rh, Ru, Pt и Re в состав кобальтовых катализаторов приводит к значительному изменению их физико-химических свойств. На стадии активации в присутствии благородных металлов оксиды кобальта, присутствующие на поверхности катализатора, вследствие эффекта спилловера водорода восстанавливаются легче. Увеличение степени восстановления кобальта и его дисперсности приводит к росту концентрации активных центров на поверхности кобальтовых катализаторов. Этот эффект способствует значительному повышению активности каталитических систем.

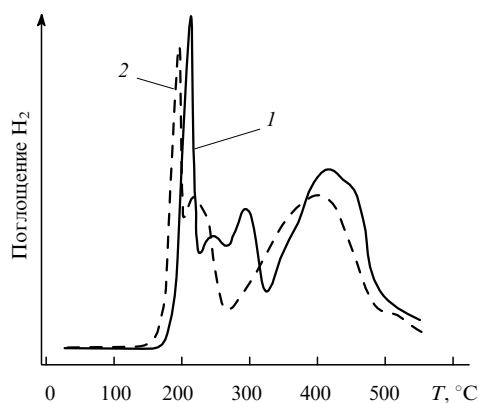


Рис. 7. Спектры ТПВ образцов Co/SiO_2 (1) и $\text{Co}-\text{Ru}/\text{SiO}_2$ (2).³⁴

6. Изучение биметаллических кобальтовых катализаторов в синтезе Фишера–Тропша

Изменение физико-химических свойств кобальтовых катализаторов при введении в их состав благородного металла или рения приводит к изменению каталитических свойств. При использовании таких модифицированных систем в синтезе углеводородов из CO и H₂ наблюдается увеличение активности катализатора и повышение селективности образования жидких углеводородов (C₅₊).

В работах^{28, 29, 32} изучено влияние добавок платины и рения на активность Co-катализаторов синтеза Фишера–Тропша. В качестве исходных систем использованы образцы 10% Co/Al₂O₃ и 10% Co/SiO₂. Катализаторы готовили методом совместной пропитки, сушили и прокачивали в токе воздуха при 400°C в течение 2 ч, затем восстанавливали водородом (14–16 ч, T = 350°C). Показано, что удельная активность катализаторов на основе Al₂O₃ при синтезе углеводородов из CO и H₂ (220°C, 1 атм, отношение (мол.) H₂:CO = 7.3) значительно повышается при введении 1% платины или рения: с 18.4 для монометаллического образца до 36.8 и 38.3 мкмоль CO·(г Co·с)^{–1} соответственно.³² По другим данным,²⁹ при добавлении 1% Pt к 10% Co/Al₂O₃ активность возрастает с 11 до 19 мкмоль CO·(г Co·с)^{–1} (200°C, 1 атм, отношение H₂:CO = 2). Активность катализатора повышается в 3–5 раз также при добавлении 0.4% Pt в образец 9% Co/Al₂O₃ (SiO₂) (210°C, 1 атм, H₂:CO = 7).²⁸

Введение небольших количеств палладия или рутения (0.1–0.7%) в катализаторы 10% Co/Al₂O₃(SiO₂), приготовленные пропиткой нитратом кобальта, позволяет увеличить конверсию монооксида углерода и выход углеводородов C₅₊ в синтезе Фишера–Тропша. Так, конверсия CO на Co–Pd-контакте (200–210°C, 1 атм, H₂:CO = 2) составила более 80%, а выход углеводородов C₅₊ достигал 95–97 г·м^{–3} (см.†) (на исходном Co-катализаторе эти показатели имели значения 70% и 55 г·м^{–3} соответственно). Селективность образования жидких углеводородов при использовании Co–Ru-катализаторов превышала 80%.^{23, 36–38} Изучено³⁹ также влияние малых добавок платины (0.1–0.7%) на активность катализатора 10% Co/SiO₂. Наиболее эффективным в синтезе углеводородов из CO и H₂ (200°C, 1 атм, H₂:CO = 2) оказался контакт 10%Co–0.7%Pt/SiO₂. При использовании этого катализатора выход жидких углеводородов составил 92 г·м^{–3} (конверсия CO 87%), а селективность их образования — 71%. Фракционный состав продуктов реакции при варьировании содержания добавок Pd, Ru и Pt в Co-катализаторе практически не изменялся: доля углеводородов C₅–C₁₀ составляла 65–70%, углеводородов C₁₁–C₁₈ — 27–32%, содержание фракции C₁₉₊ было незначительным (1–4%).^{36–39}

Авторы работы³⁴ провели сравнительное исследование катализаторов на основе Co/SiO₂, промотированных металлами платиновой группы, в синтезе Фишера–Тропша. Введение второго металла (Pt, Rh, Pd, Ru) во всех случаях вызывает существенное повышение активности и селективности биметаллической каталитической системы. В синтезе углеводородов из CO и H₂ (190–200°C, 1 атм, H₂:CO = 2) образцы изученной серии показали следующие результаты:

1) выходы жидких углеводородов (в г·м^{–3}) изменяются в порядке

Co–Pt (139) > Co–Ru (129) > Co–Rh (124) > Co (118) > Co–Pd (82);

† Как правило, активность катализаторов синтеза Фишера–Тропша оценивают по выходу углеводородов в граммах на 1 м³ пропущенного синтез-газа (CO + 2H₂), приведенного к нормальным условиям (н.у.). Теоретический выход углеводородов составляет 208.5 г·м^{–3} (н.у.).

2) селективность образования жидких углеводородов (в %) уменьшается в ряду

Co–Pt (81) > Co–Ru (77) > Co (76) > Co–Rh (72) > Co–Pd (60).

В присутствии биметаллических катализаторов образовывались жидкие продукты, содержащие в основном насыщенные углеводороды нормального строения (64–74%).

Co–Ru-Катализаторы синтеза Фишера–Тропша описаны во многих публикациях.^{22, 40–51} Большинство исследователей отмечает синергизм каталитического действия кобальта и рутения, т.е. биметаллические контакты были активнее и селективнее соответствующих монометаллических образцов.

В работе⁴³ рутений вводили в катализатор 11.6% Co/TiO₂(SiO₂) (отношение (ат.) Ru:Co изменялось от 0.001 до 0.014). Во всех случаях скорость синтеза[‡] углеводородов (200°C, 20 атм, H₂:CO = 2) возрастала. В частности, при отношении Ru:Co = 0.0067 она увеличивалась в два раза (с 3.9·10^{–4} до 6.4·10^{–4} с^{–1}). При этом конверсия монооксида углерода повышалась с 49 до 51%, а селективность образования жидких углеводородов составляла 85–86%. Прокаливание биметаллического Co–Ru-катализатора (до восстановления) в течение 1 ч при 300°C приводило к увеличению скорости реакции еще в два раза (конверсия CO и селективность образования углеводородов C₅₊ составили 61 и 91% соответственно). Авторы работы⁴³ сравнили эти данные с показателями, полученными в тех же условиях на катализаторе 1.1% Ru/TiO₂.⁴⁴ Конверсия CO на последнем составляла 35%, т.е. была ниже, чем на биметаллическом контакте, при практически одинаковой селективности (93% и 91%). Следует отметить, что введение рутения в состав Co-образца не приводило к изменению дисперсности кобальта.

На основании результатов, полученных методами электронной микроскопии, рентгено-абсорбционной спектроскопии и термогравиметрии, авторы⁴³ предположили, что для более быстрого восстановления оксида кобальта требуется наличие контакта между Co и Ru с образованием смешанного оксида, который возникает при прокаливании биметаллических образцов перед восстановлением. Такая обработка вызывает миграцию оксидов рутения и кобальта по поверхности и образование смешанных Co–Ru-оксидов состава Co_{3–x}Ru_xO₄, где 0 < x < 1. В процессе синтеза углеводородов из CO и H₂ присутствие рутения замедляет дезактивацию катализатора, вызванную закоксовыванием. Следствием этого является повышение активности Co–Ru-контакта и увеличение селективности образования жидких углеводородов.

Сопоставление свойств моно- и биметаллических катализаторов, которые содержали 6% Co и(или) 2% Ru, нанесенных на SiO₂ или Al₂O₃, было проведено в трех режимах: дифференциальном, статическом и проточном.^{45, 46} Во всех режимах биметаллические катализаторы синтеза Фишера–Тропша оказались более селективными. В проточном реакторе (240–280°C, 1 атм, H₂:CO = 1) максимальная селективность образования углеводородов C₂₊ (69%) была достигнута в присутствии биметаллического контакта Ru–Co/Al₂O₃. В этом случае образовывалось и большее количество олефинов (19%). Однако, судя по степени превращения монооксида углерода, активности катализаторов Ru/Al₂O₃ и Ru–Co/Al₂O₃ были близки (конверсия CO (K_{CO}) составляла 14 и 16% соответственно) и заметно превышали активность образца Co/Al₂O₃ (K_{CO} = 8.2%). В биметаллическом контакте степень восстановления ко-

‡ В данном случае скорость синтеза выражена величиной, называемой числом оборотов реакции, т.е. числом реакционных актов в единицу времени.

бальта была выше, чем в соответствующем монометаллическом катализаторе. Это объясняется активацией H_2 на рутении и его спилловером на оксид кобальта, а также образованием сплавов Ru и Co, что подтверждено наличием сигналов смешанных кластеров $RuCo^+$ в масс-спектрах вторичных ионов.

Активность Co–Ru-катализаторов, для приготовления которых использовали смешанные оксидные носители ($ThO_2-Al_2O_3$ и $La_2O_3-Al_2O_3$), также была выше, чем монометаллических Co-образцов; в их присутствии селективность образования жидких углеводородов достигала 79%.^{47–49} После прокаливания биметаллического Co–Ru-образца перед восстановлением его активность и селективность заметно возрастали.

Следует отметить, что температура предварительного прокаливания кобальтсодержащего катализатора влияет на степень восстановления кобальта и тем самым — на каталитическую активность. Авторы работы⁵⁰ исследовали свойства контакта 20% Co–0.5% Ru/ Al_2O_3 , используемого в синтезе углеводородов из CO и H_2 (220°C, 1.8 атм, $H_2:CO = 10$). При повышении температуры прокаливания с 250 до 400°C пики в спектрах ТПВ сдвигались в область более высоких температур (рис. 8). При этом степень восстановления Co в образце уменьшалась с 77 до 59%. Параллельно снижались конверсия монооксида углерода (с 11 до 5%), скорость реакции (с 50 до 23 $\mu\text{моль CO} \cdot (\text{г Co} \cdot \text{с})^{-1}$) и селективность образования метана (с 84 до 73%).

Каталитические свойства биметаллических контактов зависят также от метода приготовления, природы носителя и исходных солей металлов. Так, для приготовления катализатора 20% Co–0.5% Ru/ Al_2O_3 использовали²² различные соединения рутения — $Ru(NO)(NO_3)_3$ и $RuCl_3$ — и методы совместной или последовательной пропитки. Синтез Фишера–Тропша осуществляли при 220°C, 1 атм и отношении $H_2:CO = 2$. Наибольшую активность проявил катализатор, полученный совместной пропиткой солями $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $RuCl_3$ с последующим высушиванием при 115°C в течение 5 ч и прокаливанием при 300°C в течение 2 ч. Скорость реакции на этом катализаторе составила 0.342 г $[-CH_2-] \cdot (\text{г катализатора} \cdot \text{ч})^{-1}$.

Образцы, содержащие 5% Co на SiO_2 , Al_2O_3 или алюмосиликате $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, были синтезированы пропиткой носи-

теля раствором карбонила кобальта в *n*-гексане. При добавлении 0.5% Pd к такому катализатору наблюдали повышение его активности и увеличение выхода жидких углеводородов.⁵¹ Наиболее эффективным в синтезе Фишера–Тропша (210°C, 1 атм, $H_2:CO = 2$) оказался биметаллический контакт, в котором в качестве носителя использовали $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. По сравнению с монометаллическим Co-образцом его активность возросла с 6.6 до $8.7 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{моль CO} \cdot (\text{г Co} \cdot \text{с})^{-1}$, выход жидких углеводородов увеличился с 57 до 72 $\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$, а селективность их образования повышалась с 33 до 42%. При этом степень восстановления кобальта увеличивалась с 55 до 62%. Авторами⁵¹ были высказаны предположения об образовании в этом контакте Co–Pd-кластеров и о возможности автокаталитического восстановления кобальта посредством спилловера водорода, адсорбированного на палладии.

Установлено,²⁴ что введение палладия в катализатор Co/ SiO_2 (соотношение (ат.) Pd : Co = 1 : 2 при общем содержании металлов 5%) способствует увеличению скорости синтеза углеводородов из CO и H_2 (250°C, 1 атм, $H_2:CO = 2$) в 35 раз. При этом уменьшается количество образующегося метана (с 91 до 59%), значительно повышается содержание *n*-парафинов C_{2+} в продуктах реакции (с 1 до 26%), увеличивается длина углеводородной цепи (показатель вероятности роста углеводородной цепи α изменяется от 0.29 до 0.78). На монометаллическом Pd-образце образовывался только метан (выход 100%).

В работе⁵² катализаторы синтеза Фишера–Тропша (3% Co/ SiO_2 , 3% Co–3% Ru/ SiO_2 и 3% Ru/ SiO_2) готовили методом ионного обмена, используя соли $Co(NH_3)_6Cl_3$ и $RuCl_3$, растворенные в 8%-ном растворе NH_4OH . Синтез проводили при 250°C, 21 атм и отношении $H_2:CO = 2$. Активность Co–Ru-контакта в 4.6 раза превышала активность непромоторизованного Co-образца и была примерно в два раза ниже активности монометаллического Ru-образца (K_{CO} в этих случаях составила 2.1, 9.6 и 18.7% соответственно). На Co-катализаторе образовывался преимущественно метан (71%); содержание углеводородов C_{2+} в продуктах реакции составляло 25%, спиртов — 4%. После введения Ru наблюдалось двукратное уменьшение количества образующегося метана (36%) и увеличение в 1.7 раза доли углеводородов C_{2+} ; помимо углеводородов получались спирты (MeOH, EtOH, Pr^nOH), суммарное содержание которых составило 20%. Образец Ru/ SiO_2 оказался наиболее селективным в отношении образования парафинов (63%), а образования спиртов в его присутствии практически не наблюдалось.

На катализаторах, полученных методом напыления карбониллов $Co_{4-n}Ru_nH_n(CO)_{12}$ ($n = 0–4$) или $Co_2Ru_2(CO)_{13}$ на оксид кремния, в тех же условиях (250°C, 21 атм, $H_2:CO = 2$) в основном образовывались углеводороды C_{2+} (см.⁵³). Эти катализаторы отличались от образцов, приготовленных ионным обменом,⁵² меньшим количеством образующегося метана (13–25%) и высокой селективностью образования углеводородов C_{2+} (64–79%). Количество кислородсодержащих продуктов синтеза и CO_2 было незначительным (0.2–5%).

В работе⁵⁴ для приготовления Pt–Co-катализатора на основе цеолита NaY применяли методы ионного обмена и пропитки. Синтез углеводородов из CO и H_2 проводили при 232°C, 10 атм и соотношении $H_2:CO = 2$. При использовании образца, полученного ионным обменом, основным продуктом реакции был метанол (50%). В присутствии катализатора, приготовленного методом пропитки, образовывались метан (51%) и углеводороды C_{2+} (49%); кислородсодержащие продукты были обнаружены в следовых количествах. Получение различных продуктов в этих случаях авторы связывают с разным размером биметаллических Co–Pt-частиц, формирующихся в процессе приготовления

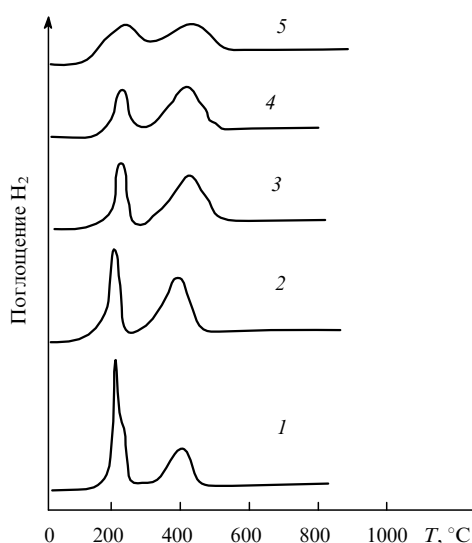


Рис. 8. Спектры образца Co–Ru/ Al_2O_3 , прокаленного при различной температуре: непрокаленный (1); 250°C (2); 300°C (3); 350°C (4); 400°C (5).⁵⁰

катализатора. В случае метода ионного обмена образуются частицы размером менее 2.5 нм (это связано с размером пор цеолита NaY). При приготовлении катализатора пропиткой формируются более крупные частицы (около 20 нм), которые располагаются на поверхности цеолита.

Установлено,⁵⁵ что катализатор, приготовленный совместным осаждением оксидов кобальта и церия, активен в синтезе Фишера – Тропша. На нем образовывались низшие алкены и высшие *n*-алканы; в продуктах реакции содержалось также незначительное количество CO₂. Активность такого катализатора увеличивалась в 3 раза при промотировании 0.3% Ru (из Ru₃(CO)₁₂) и сохранялась практически неизменной в течение 100 ч (конверсия CO > 40%). Однако селективность процесса при использовании промотированного образца оставалась на прежнем уровне. Методом ТПВ показано,⁵⁵ что присутствие Co₃O₄ на поверхности непрототированного катализатора снижает температуру восстановления CeO₂, а добавление Ru приводит к понижению температуры восстановления как Co₃O₄, так и CeO₂ вследствие спилловера водорода. В результате на поверхности промотированного рутением контакта находится больше частиц Co⁰, чем на непрототированном образце, что приводит к увеличению каталитической активности.

В работе⁵⁶ показано, что введение 0.2% рутения, платины или палладия значительно влияет на каталитические и физико-химические свойства образца 10% Co/SiO₂. Для приготовления последнего в качестве исходных соединений использовали смесь ацетата и нитрата кобальта. В реакции метанирования (240°C, 1 атм, H₂:CO = 2) катализаторы данной серии можно расположить по уменьшению степени превращения монооксида углерода (в %) в следующий ряд: Co–Ru (72) > Co–Pd (58) > Co–Pt (50) > Co (34) > Ru (3). Следует отметить, что на Co–Ru-образце, проявившем наибольшую активность, частота оборотов реакции ($12.7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) больше, чем на на монометаллическом Co-катализаторе ($9.3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$). Для Co–Pt- и Co–Pd-контактов этот показатель составляет $4.2 \cdot 10^{-2}$ и $5.9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Более высокую активность Co–Ru-контакта по сравнению с монометаллическим Co-образцом авторы работы⁵⁶ объясняют повышением степени восстановления кобальта (с 50% до 100%) при промотировании катализатора рутением и увеличением размера кристаллитов Co (с 12 до 13 нм). При промотировании платиной и палладием степень восстановления кобальта также увеличивалась (до 56 и 63% соответственно), однако размер кристаллитов уменьшался (до 4 и 6 нм). Методом ИК-спектроскопии показано, что на Co–Ru-катализаторе в основном наблюдается мостиковая форма адсорбции CO (интенсивная полоса поглощения при 1950 см⁻¹). По мнению авторов работы⁵⁶, такая форма более активна, чем линейная. Высокая активность Co–Ru-контакта, по-видимому, объясняется увеличением числа центров мостиковой адсорбции монооксида углерода: в этой форме он легко диссоциирует на углерод и кислород.

В работе³³ в качестве носителя для кобальтсодержащих катализаторов использовали Nb₂O₅, полученный прокаливанием ниобиевой кислоты в токе воздуха при 550°C в течение 2 ч. Образцы, содержащие 5% Co и 0.6% рутения или рения, готовили совместной пропиткой оксида ниобия водными растворами нитрата кобальта и хлорида соответствующего металла. Синтез углеводородов проводили при 220°C, 1 атм и отношении H₂:CO = 2. Показано, что промотирование Co-катализатора рутением или рением приводило к увеличению селективности образования жидких углеводородов (C₅₊) с 55 до 60 и 81% соответственно. На Co–Ru-контакте селективность образования метана снижалась с 10 до 3.5% по сравнению с монометаллическим образцом. При введении

Pd, Pt, Rh в катализатор Co/Nb₂O₅ его активность в синтезе Фишера – Тропша также повышалась и увеличивалась селективность образования жидких углеводородов и низших спиртов (MeOH, EtOH).⁵⁷ Промотирующий эффект был изучен методами ТПВ и РФЭС. Показано, что присутствие благородных металлов облегчает восстановление Co³⁺- и Co²⁺-фаз на поверхности катализатора.

Важно отметить, что кобальтовые катализаторы с добавками благородных металлов можно регенерировать в процессе работы непосредственно в реакционном аппарате.^{58, 59} При 200°C, 5.5 атм и объемной скорости синтез-газа 1200 ч⁻¹ (объемная скорость — это объем газа, прошедший через единицу объема катализатора за единицу времени) конверсия монооксида углерода на катализаторе Co–Ru/TiO₂ (отношение (ат.) Co:Ru = 10–400) составляла 26%, а селективность образования жидких углеводородов — 85.7%. Деактивированный катализатор регенерировали в том же реакторе водородом при 190–260°C, при этом активность катализатора восстанавливалась на 90–100%. Данный результат имеет важное практическое значение, так как большие объемы промышленных реакторов синтеза Фишера – Тропша создают неизбежные проблемы, связанные с выгрузкой и загрузкой катализатора при его регенерации.

Таким образом, введение добавок благородных металлов в состав Co-катализаторов синтеза Фишера – Тропша значительно повышает их активность и селективность. Физико-химические исследования показали, что независимо от метода приготовления (пропитка, ионный обмен),^{50–52} природы исходного соединения кобальта (карбонил, нитрат, ацетат)^{60, 61} и носителя, а также от условий активации^{47, 62} биметаллического Co-катализатора введение в его состав благородного металла (или Re) облегчает восстановление оксидных фаз Co на поверхности, повышает степень восстановления кобальта и/или увеличивает его дисперсность.

Механизм рассмотренного промотирующего эффекта до конца не ясен. Приведенные выше данные не дают прямого ответа на вопрос, является ли этот эффект следствием спилловера водорода от благородного металла к кобальту (см. работы^{19–24, 28, 31, 32}) или результатом непосредственного взаимодействия между металлами с образованием биметаллических частиц.^{25–27} Рассмотрим эти предположения более подробно.

IV. Механизмы промотирования кобальтовых катализаторов благородными металлами и рением

В настоящее время установлен факт спилловера водорода на Al₂O₃ и SiO₂ с нанесенных на них платины, родия, рения и никеля.^{63–66} Спилловер представляет собой миграцию атомарного водорода по поверхности от одних адсорбционных центров к другим. В различных условиях мигрирующий водород может существовать в формах H⁺, H⁻ и H[•]. В литературе имеются доказательства того, что на скорость спилловера активированного водорода влияет состояние поверхности, являющейся акцептором водорода. В частности, скорость спилловера зависит от степени гидроксирования поверхности носителя и существенно увеличивается после предварительной адсорбции воды. Полагают, что поверхностные группы OH создают мостики, по которым атомарный водород мигрирует к центрам адсорбции носителя, либо сама вода формирует активные центры, обеспечивающие дополнительный спилловер.

Авторы работы³¹ изучали методом ТПВ влияние добавок рения на способность контакта Co/Al₂O₃ к восстановлению. Было показано, что после обработки водой и высушивания при 97°C катализатора Co–Re/Al₂O₃ восста-

новление кобальта происходит легче (вследствие эффекта спилловера водорода от рения к оксиду кобальта). По мнению авторов, степень промотирующего действия Re зависит от эффективности транспортировки водорода от восстановленного промотора к оксиду кобальта. Для проверки этого утверждения были приготовлены двумя разными способами смеси $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (простое перемешивание порошкообразных образцов или растирание их до образования частиц меньшего размера, чем первоначальный). Методом ТПВ показано, что для увеличения степени восстановления кобальта требуется прямое взаимодействие металлов, которое обеспечивается только при втором способе приготовления. Спектр ТПВ после простого перемешивания биметаллического образца практически не отличался от спектра монометаллического катализатора (за исключением появления в первом случае пика при 447°C , который соответствует восстановлению оксидов Re). Таким образом, в этом случае присутствие рения не влияло на степень восстановления кобальта.

Для катализатора, приготовленного сильным растиранием, наблюдался промотирующий эффект рения. Спектры ТПВ би- и монометаллического образцов отличались: пик при 727°C образца $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, относящийся к восстановлению поверхностной кобальт-алюминатной фазы, при добавлении Re сдвигался на 200°C в низкотемпературную область, а пик при 927°C , характеризующий восстановление CoAl_2O_4 , отсутствовал. Таким образом, восстановление кобальта в модифицированном катализаторе, по мнению авторов работы³¹, облегчается вследствие спилловера водорода от металлического рения к оксиду кобальта.

Однако другие исследователи (см. работы^{25–27, 67–70}) промотирующий эффект благородных металлов для Co-катализаторов объясняли также и образованием активных биметаллических частиц на поверхности. Рассмотрим механизм формирования некоторых биметаллических катализаторов на основе кобальта, промотируемых металлами VIII группы.

Методами ТПВ и термопрограммированного окисления (ТПО) была изучена серия Co–Rh-катализаторов на различных носителях: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 .^{25–27} Биметаллические контакты, полученные совместной пропиткой носителя солями соответствующих металлов, восстанавливаются при более низких температурах, чем монометаллические, независимо от природы используемого носителя и от того, подвергались ли образцы предварительному прокаливанию. Следовательно, родий катализирует восстановление и соли, и оксида кобальта. Однако природа носителя все же вносит некоторые отличия. Так, в катализаторе $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются трудно-восстанавливаемые соединения типа шпинели CoAl_2O_4 ; в образце Co/SiO_2 ионы кобальта полностью восстанавливаются; на TiO_2 зафиксирован смешанный оксид CoRh_2O_4 . Несмотря на это, авторы предложили^{25–27} общую модель структурных изменений данных контактов при различных методах предварительной обработки (рис. 9), получившую название «вишневая косточка».

После пропитки носителя (TiO_2 , SiO_2 или Al_2O_3) солями RhCl_3 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ионы кобальта и родия располагаются недалеко друг от друга. В процессе восстановления образуются биметаллические Co–Rh-частицы, внешняя оболочка которых обогащена Co^0 , а ядро («косточка») состоит преимущественно из металлического родия. Следует отметить, что в случае применения Al_2O_3 перед формированием Co–Rh-частиц часть кобальта реагирует с носителем, образуя шпинель CoAl_2O_4 , которая не восстанавливается при 500°C .

Пассивация восстановленного катализатора в основном оставляет структуру биметаллических частиц нетронутой, однако Co^0 окисляется в большей степени, чем родий, и

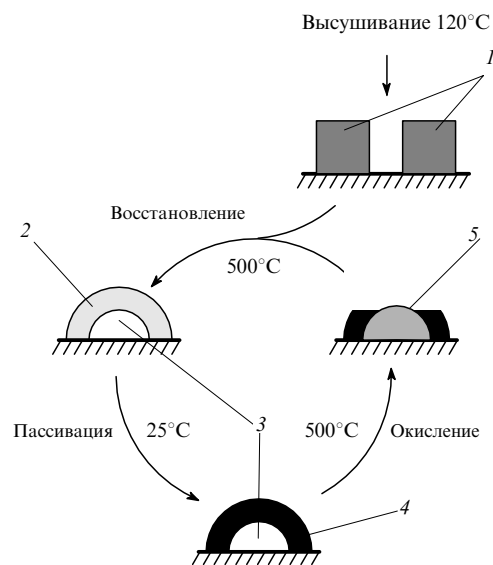
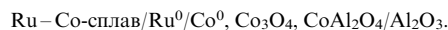


Рис. 9. Модель формирования Co–Rh-катализатора.^{25–27}
1 — $\text{RhCl}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 2 — оболочка, обогащенная Co; 3 — ядро, обогащенное Rh; 4 — Co_3O_4 ; 5 — Rh_2O_3 .

полученный оксид кобальта закрывает «косточку», обогащенную родием. Таким образом, пассивированные Co–Rh-частицы состоят из родиевого ядра, покрытого оксидом кобальта (см. рис. 9). Полное же окисление катализатора приводит к реструктурированию биметаллических частиц, т.е. к образованию расположенных близко друг к другу оксидов металлов. В этом случае Rh_2O_3 на поверхности катализатора становится полностью открытым.

В отличие от родия рутений в биметаллических катализаторах может взаимодействовать с кобальтом с образованием сплавов. Изучение Co–Ru-катализаторов методами РФЭС и масс-спектрометрии вторичных ионов⁶⁷ показало, что состояние металлов, их поверхностные концентрации и распределение по глубине слоя зависят от природы носителя (Al_2O_3 или SiO_2). Это объясняется различной дисперсностью частиц металлов и разными типами взаимодействий металл–носитель и металл–металл. В частности, в масс-спектрах образцов на основе Al_2O_3 имеются пики с массовыми числами (m/z) 86, 102 и 129, которые соответствуют кластерам CoAl^+ , CoAlO^+ и CoAl_2O^+ , что доказывает образование поверхностного алюмината. Восстановленный кобальт взаимодействует с Ru^0 , образуя микрокристаллиты сплава Ru–Co. Наличие последних подтверждается появлением в масс-спектрах пика с m/z 160, приписываемого кластеру RuCo^+ . На основе полученных данных авторы работы⁶⁷ предложили так называемую послойную модель Co–Ru-катализатора:



Предложена^{68–70} еще одна модель формирования биметаллических катализаторов. Методами ТПВ и РФЭС была изучена структура контактов Pt–Co/ Al_2O_3 и исследована их каталитическая активность в синтезе Фишера–Тропша. Катализаторы, полученные методом пропитки оксида алюминия растворами $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и H_2PtCl_6 , имели переменный состав $\text{Pt}_{1-x}\text{Co}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (общее содержание металлов 10%) и проявили активность в процессе получения из CO и H_2 углеводородов и спиртов. На образцах, в которых содержание платины превышало содержание кобальта ($\text{Pt} > \text{Co}$), в основном образовывался метанол; при $\text{Co} > \text{Pt}$ главными продуктами были углеводороды и высшие спирты.

При изучении монометаллического Co-катализатора было установлено, что в процессе мягкого прокаливания (297°C, 1 ч) исходный нитрат кобальта превращается в оксиды Co(III) и Co(II). Часть CoO образовывала с поверхностью носителя (Al₂O₃) высокодисперсную трудновосстанавливаемую фазу, которая существовала преимущественно в виде монослоя. При повышении содержания Co в контакте на поверхности в большей степени получают кристаллиты Co₃O₄.

При обработке монометаллического Co-образца водородом при 300°C на поверхности образуется только CoO. Восстановление в аналогичных условиях катализатора, промотированного платиной, приводит к превращению Co₃O₄ в Co⁰. Поверхностная фаза Co, прочно связанная с Al₂O₃, не восстанавливается даже в присутствии Pt.

Авторами^{68–70} предложено два возможных варианта поверхностных превращений при разных мольных соотношениях металлов: Pt > Co и Co > Pt (рис. 10). В первом случае после прокаливания кобальт располагается на поверхности в виде монослоя (так называемая кобальт-поверхностная фаза, КПФ), а ионы Pt находятся в виде достаточно крупных частиц. В процессе обработки катализатора водородом (300°C, 1 ч) кобальт-поверхностная фаза не восстанавливается. Ионы платины превращаются в Pt⁰, которая частично покрывает КПФ.

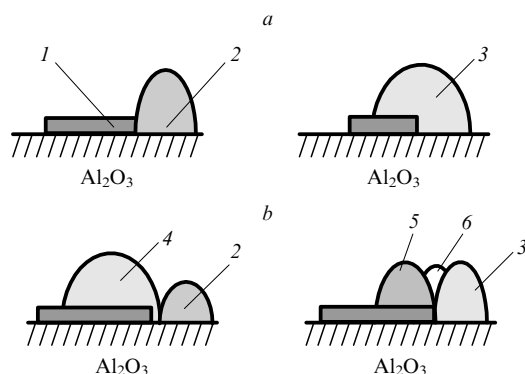


Рис. 10. Превращение Pt- и Co-фаз на поверхности контакта Pt-Co/Al₂O₃ при его восстановлении в зависимости от соотношения металлов: Pt > Co (a) и Co > Pt (b).^{68–70} 1 — КПФ, 2 — ионы Pt, 3 — Pt⁰, 4 — оксид кобальта, 5 — Co⁰, 6 — биметаллическая фаза Co⁰-Pt⁰.

Во втором случае (Co > Pt) прокаливание катализатора приводит к образованию КПФ, ионов платины и Co₃O₄. В мягких условиях (300°C) КПФ также не восстанавливается, а ионы платины и оксид кобальта восстанавливаются с образованием фаз Co⁰ и Pt⁰. При этом происходит взаимодействие между частицами металлов. Авторы^{68–70} предположили, что платина частично покрывается металлическим

кобальтом с формированием биметаллической фазы Co⁰-Pt⁰.

Образование Co-Pt-частиц подтверждено также методами EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) и рентгеновской дифракции на образце Pt_{0.6}Co_{0.4}.⁷¹ Размер Co-Pt-частиц в этом образце составил 15 нм, в то время как в контакте Pt_{0.5}Co_{0.5} — ~11 нм. Аналогичные данные о существовании Co-Pt-частиц на поверхности катализаторов PtCo_x/Al₂O₃ (x = 0–0.67) были получены методом РФЭС.⁷²

Таким образом, обе модели формирования Co-Rh-катализаторов, предполагающие образование биметаллических частиц разных типов, по сути не отличаются друг от друга. «Вишневая косточка»^{25–27} предполагает наличие ядра, состоящего из металлического Rh, и внешней Co-обогащенной оболочки, а во второй модели рассматриваются частицы, в которых металлический кобальт частично покрывает восстановленную платину, так что возникает раздел фаз Co⁰ — Pt⁰ (см.^{68–70}).

Авторами работы³⁴ представлена модель формирования активных центров катализаторов Co/SiO₂, промотированных благородными металлами (Pd, Pt, Rh, Ru). Согласно предложенному ранее механизму синтеза углеводородов из CO и H₂ в присутствии Co-катализаторов,^{16, 73, 74} образование жидких углеводородов происходит на активном центре (т.е. центре полимеризации), который является бифункциональным. Этот центр расположен на границе раздела фаз металлического кобальта и оксида, проявляющего свойства кислоты Льюиса. Электронная плотность кобальта в таком центре смещена в сторону оксида, вследствие чего металл приобретает частичный положительный заряд (δ+).

Данные об оксидных фазах, присутствующих на поверхности восстановленного катализатора, были получены методом ТПВ после восстановления образцов в изотермических условиях (ТПВПВ). Результаты представлены в табл. 1. Так, в спектре ТПВ образца Co/SiO₂, восстановленного при 450°C, имеются 4 сигнала с T_{макс} = 127, 210, 388 и 561°C. Второй и третий пики относятся соответственно к восстановлению недовосстановленных ионов Co²⁺ и оксида кобальта Co₃O₄, проявляющего, как известно, свойства кислоты Льюиса. Высокотемпературный пик соответствует восстановлению смешанных оксидов Co-носитель. Низкотемпературный сигнал с T_{макс} = 127°C характеризует входящий в состав центра полимеризации легко окисляемый Co^{δ+} (окисление может происходить, например, водой, выделяющейся при восстановлении катализатора). Таким образом, на поверхности восстановленного катализатора Co/SiO₂ центр полимеризации располагается на границе раздела фаз Co^{δ+} — Co₃O₄.³⁴

Добавка платины приводит к увеличению содержания на поверхности катализатора как Co^{δ+} (в низкотемпературной области I появляется дополнительный сигнал), так и Co₃O₄ — кислотной составляющей бифункционального центра (см. табл. 1), т.е. к увеличению количества центров полимеризации. Следствием этого становится повышение выхода жидких углеводородов (со 118 в случае непротированного

Таблица 1. Температуры максимумов пиков (T) и их относительные площади (S), полученные деконволюцией спектров ТПВ восстановленных катализаторов Co-M/SiO₂ (I–V — температурные области поглощения водорода).

Промотор	I			II			III			IV			V		
	T, °C	S, %		T, °C	S, %		T, °C	S, %		T, °C	S, %		T, °C	S, %	
Без промотора	—	—		127	12	—	—	210	27	—	—	388	33	561	28
Pt	47	9		128	7	—	—	186	11	274	23	381	49	—	—
Pd	78	1		110	2	147	18	201	15	248	33	406	28	499	4
Rh	70	1		117	2	144	7	198	16	257	33	431	40	516	1
Ru	—	—		118	5	—	—	209	39	—	—	415	53	553	3

образца до $139 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$) и увеличение селективности их образования (с 76 до 81%) в синтезе Фишера–Тропша.^{34, 75}

Для Co–Pd-катализатора наблюдали уменьшение доли Co_3O_4 (пик при 406°C имеет $S = 28\%$). Оксидные фазы в этом случае в основном представлены формами Co^{2+} и $\text{CoO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, не проявляющими свойств кислоты Льюиса. Этим, по-видимому, можно объяснить относительно низкую активность данного катализатора в образовании углеводородов C_{5+} (выход жидких углеводородов снижался до $82 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$, а селективность — до 60%).

Введение родия в контакт Co/SiO₂ не изменяло содержания форм $\text{Co}^{\delta+}$ (суммарная площадь низкотемпературных пиков в спектре ТПВ составляла 10%, см. табл. 1), но привело к увеличению доли Co_3O_4 (с 33 в случае непротитованного образца до 40%). Соотношение металлической и оксидной фаз кобальта в бифункциональном центре изменялось, что, в свою очередь, способствовало повышению каталитической активности. Однако оксидные фазы Co–Rh-катализатора состоят в значительной степени из соединений Co(II) и $\text{CoO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (суммарная площадь пиков в областях II и III равна 49%). Вероятно, по этой причине данный контакт был менее селективен в отношении образования жидких углеводородов (72%), чем монометаллический образец Co/SiO₂.

Доля формы $\text{Co}^{\delta+}$ на поверхности Co–Ru-образца ($S = 5\%$) вдвое ниже, чем у монометаллического Co-катализатора (12%). Тем не менее высокое содержание Co_3O_4 (53%), по-видимому, существенно повышает вероятность образования центров типа $\text{Co}^{\delta+}$ – Co_3O_4 . В результате на Co–Ru-контакте выход жидких углеводородов был немного выше ($129 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$), а селективность их образования практически такой же (77%), как на монометаллическом образце.

Следовательно, введение благородных металлов в состав монометаллического Co-образца изменяет характер формирования его активной поверхности.^{16, 34} После активации водородом катализаторов Co–M/SiO₂ (M = Pt, Pd, Rh, Ru) на их поверхности образуется бифункциональный центр $\text{Co}^{\delta+}$ – Co_3O_4 , который выполняет роль центра полимеризации в синтезе Фишера–Тропша.

* * *

Приведенные выше литературные данные свидетельствуют об интересе исследователей к изучению Co-содержащих биметаллических катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ и к установлению механизма их промотирования благородными металлами и рением.

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы. Добавки металлов платиновой группы в состав Co-катализаторов облегчают восстановление соединений кобальта и способствуют увеличению каталитической активности. В отношении добавок рения единого мнения относительно причин увеличения каталитической активности Co-катализаторов не существует. Одни исследователи считают,^{31, 32} что Re, как и благородные металлы, облегчает восстановление оксидных фаз кобальта на поверхности катализатора вследствие спилловера водорода от рения к кобальту. Согласно другим представлениям,³³ рений не влияет на восстановление кобальта, однако увеличивает его дисперсность и уменьшает размер кристаллитов.

Таким образом, в настоящее время формируется несколько точек зрения на механизм действия Co-катализаторов, промотированных металлами VIII группы, в синтезе углеводородов из CO и H₂. Более широкое и направленное привлечение современных физико-химических методов исследования, по всей видимости, позволит в ближайшее время разрешить эту проблему.

Литература

1. *Химические вещества из угля*. (Под ред. Ю.Фальбе). Химия, Москва, 1980
2. А.Л.Лапидус, С.Д.Пирожков, В.Д.Капкин, А.Ю.Крылова. В кн. *Технология органических веществ. Т. 13. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1987. С. 158
3. С.М.Локтев. *Хим. пром-сть*, (5), 270 (1983)
4. V.Ponec. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **11**, 41 (1975)
5. J.H.Sinfelt. *Adv. Catal.*, **23**, 19 (1973)
6. W.M.H.Sachtler. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **14**, 193 (1976)
7. Дж.Андерсон. *Структура металлических катализаторов*. Мир, Москва, 1978
8. J.H.Sinfelt. *Bimetallic Catalysis Discoveries. Concepts and Applications*. Wiley, New York, 1983
9. R.S.Mann, T.R.Lien. *J. Catal.*, **15**, 1 (1969)
10. G.C.A.Schultz, L.L.van Rijen. *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Academic Press, New York; London, 1958
11. T.Ishihara, K.Eguchi, H.Arai. *Appl. Catal.*, **30**, 225 (1987)
12. A.Feller, M.Claeys, E.van Steen. *J. Catal.*, **185**, 120 (1999)
13. B.Rebenstorf. *Acta Chem. Scand., Sect. A*, **31**, 208 (1977)
14. А.Л.Лапидус, Хоанг Чонг Ием, А.Ю.Крылова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 148 (1983)
15. M.K.Niemela, A.O.I.Krause, T.Vaara, J.Lahtinen. *Top. Catal.*, **2**, 45 (1995)
16. А.Л.Лапидус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2683 (1991)
17. J.A.Amelse, L.H.Schwartz, J.B.Butt. *J. Catal.*, **72**, 95 (1981)
18. J.A.Amelse, J.B.Butt, L.H.Schwartz. *J. Phys. Chem.*, **82**, 558 (1978)
19. L.A.Bruce, G.J.Hope, J.F.Mathews. *Appl. Catal.*, **8**, 349 (1983)
20. T.Mallat, J.Petro, S.Szabo. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 353 (1985)
21. G.E.Batley, A.Ekstrom, D.A.Johnson. *J. Catal.*, **34**, 368 (1974)
22. A.Kogelbauer, J.G.Goodwin Jr., R.Oukaci. *J. Catal.*, **160**, 125 (1996)
23. А.Л.Лапидус, А.Ю.Крылова, М.П.Капур, Е.В.Леонгардт, А.Б.Фасман, С.Д.Михайленко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 60 (1992)
24. L.Guczi, Z.Schay, G.Steffer, F.Mizukami. *J. Mol. Catal. A*, **141**, 177 (1999)
25. H.F.J.van't Blik, D.C.Koningsberger, R.Prins. *J. Catal.*, **97**, 210 (1986)
26. H.F.J.van't Blik, R.Prins. *J. Catal.*, **97**, 188 (1986)
27. J.H.A.Martens, H.F.J.van't Blik, R.Prins. *J. Catal.*, **97**, 200 (1986)
28. D.Schanke, S.Vada, E.A.Blekkann, A.M.Hilmen, A.Hoff, A.Holmen. *J. Catal.*, **156**, 85 (1995)
29. A.Hoff, E.A.Blekkann, A.Holmen, D.Schanke. In *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. New Frontiers in Catalysis*. Budapest, 1992. P. 2067
30. G.W.Huber, C.H.Bartholomew. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Alaska, 2001. Article 46
31. A.M.Hilmen, D.Schanke, A.Holmen. *Catal. Lett.*, **38**, 143 (1996)
32. S.Vada, A.Hoff, E.Adnanes, D.Schanke, A.Holmen. *Top. Catal.*, **2**, 155 (1995)
33. F.Mendes, F.B.Noronha, R.R.Soaes. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Alaska, 2001. Article 29
34. А.Л.Лапидус, А.Ю.Крылова, М.В.Цапкина, А.В.Рейзин, С.В.Росляков. *Химия твердого топлива*, (3), 32 (2003)
35. А.В.Зайцев, В.Ю.Боровков, А.Ю.Крылова, М.П.Капур, В.Б.Казанский, А.Л.Лапидус. В кн. *Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул. (Тез. докл. III Всесоюз. конф.)*. Москва, 1991. С. 91
36. А.Л.Лапидус, А.Ю.Крылова, Б.П.Тонконогов, Д.О.Ч.Изука, М.П.Капур. *Химия твердого топлива*, (4), 48 (1995)
37. М.Р.Капур, А.Л.Лапидус, А.Ю.Крылова. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 2741 (1993)
38. А.Л.Лапидус, А.Ю.Крылова, Б.П.Тонконогов, Д.О.Ч.Изука, М.П.Капур. *Химия твердого топлива*, (3), 90 (1995)
39. Д.О.Ч.Изука. Дис. канд. хим. наук. ГАНГ им. И.М.Губкина, Москва, 1995
40. E.Iglesia, S.L.Soled, R.A.Fiato, G.H.Via. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **81**, 433 (1994)
41. E.Iglesia. *Appl. Catal., A*, **161**, 59 (1997)

42. E.Iglesia. In *Natural Gas Conversion IV. Vol. 107*. Elsevier, Amsterdam, 1997. P. 153
43. E.Iglesia, S.L.Soled, R.A.Fiato, G.H.Via. *J. Catal.*, **143**, 345 (1993)
44. E.Iglesia, S.L.Soled, R.A.Fiato, G.H.Via. In *Natural Gas Conversion II. Vol. 101*. Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 433
45. Е.С.Шпиро, О.П.Ткаченко, В.Н.Беляцкий, Ю.Рудный, Н.С.Телегина, С.Ю.Панов, В.М.Грязнов, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **31**, 950 (1990)
46. Г.В.Антошин, Е.С.Шпиро, В.Н.Беляцкий, О.П.Ткаченко, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1913 (1983)
47. Пат. 4585798 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 136905 (1986)
48. Пат. 4413064 США; *Chem. Abstr.*, **100**, 9846 (1984)
49. Пат. 4493905 США; *РЖХим.*, 22Л239П (1985)
50. A.R.Belambe, R.Oukaci, J.G.Goodwin Jr. *J. Catal.*, **166**, 8 (1997)
51. А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова, Г.В.Козлова, Л.Т.Кондратьев, Т.Н.Мышенкова, Л.В.Бабенкова, Ю.Г.Кульевская, С.Д.Соминский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 521 (1990)
52. M.Reinikainen, M.K.Niemela, N.Kakuta, S.Suhonen. *Appl. Catal., A*, **174**, 61 (1998)
53. M.Reinikainen, J.Kiviaho, M.Kröger, M.K.Niemela, S.Jaaskelainen. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **118**, 137 (1997)
54. L.Guczi, D.Bazin. *Appl. Catal., A*, **188**, 163 (1999)
55. L.A.Bruce, M.Hoang, A.E.Hughes, T.W.Turney. *Appl. Catal., A*, **100**, 51 (1993)
56. S.Sun, N.Tsubaki, K.Fujimoto. *Chem. Lett.*, 176 (2000)
57. F.B.Noronha, A.Frydman, D.A.G.Aranda, C.A.Perez, R.R.Soaes, B.Morawek, D.Casnter, C.T.Campbell, R.Frety, M.Schmal. *Catal. Today*, **28**, 147 (1996)
58. Пат. 4822824 США; *РЖХим.*, 22Н230П (1990)
59. Пат. 4738948 США; *Chem. Abstr.*, **109**, 9225 (1988)
60. M.Niemela, M.Reinikainen. In *Natural Gas Conversion V. Vol. 119*. Elsevier, Amsterdam, 1998. P. 161
61. M.Kraum, M.Baerns. *Appl. Catal., A*, **186**, 189 (1999)
62. L.Guczi, A.Sarkany, Z.Koppany. *Appl. Catal., A*, **120**, 1 (1994)
63. W.C.Conner, G.M.Pajonk, S.J.Teichner. *Adv. Catal.*, **34**, 1 (1986)
64. Н.Е.Лобашина, Н.Н.Саввин, И.А.Мясников. *Докл. АН СССР*, **268**, 1434 (1983)
65. R.B.Levy, M.Boudart. *J. Catal.*, **32**, 304 (1974)
66. W.J.Ambs, M.M.Mitchell Jr. *J. Catal.*, **82**, 226 (1983)
67. Е.С.Шпиро, Г.В.Антошин, О.П.Ткаченко, В.Н.Беляцкий, С.Ю.Панов, Х.М.Миначев. *Докл. АН СССР*, **278**, 155 (1984)
68. Z.Zsoldos, T.Hoffer, L.Guczi. *J. Phys. Chem.*, **95**, 798 (1991)
69. L.Guczi, T.Hoffer, Z.Zsoldos, S.Zyade, G.Maire, F.Garin. *J. Phys. Chem.*, **95**, 802 (1991)
70. Z.Zsoldos, L.Guczi. *J. Phys. Chem.*, **96**, 9393 (1992)
71. S.Zyade, F.Garin, G.Maire. *Nouv. J. Chim.*, **11**, 429 (1987)
72. Z.Zsoldos, F.Garin, L.Hilaire, L.Guczi. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **111**, 113 (1996)
73. Х.М.Миначев, А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова. *Химия твердого топлива*, (6), 7 (1993)
74. A.Lapidus, A.Krylova, J.Rathousky, A.Zukal, M.Janchalkova. *Appl. Catal., A*, **80**, 1 (1992)
75. А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова, М.В.Цапкина, А.Б.Ерофеев, А.В.Рейзин. *Химия твердого топлива*, (5), 52 (2004)

BIMETALLIC COBALT CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS FROM CO AND H₂

A.L.Lapidus, M.V.Tsapkina, A.Yu.Krylova, B.P.Tonkonogov

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation Fax +7(095)135-5328

I.M.Gubkin Russian State Oil and Gas University

65, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation Fax +7(095)135-8856

The mechanisms of promotion of the cobalt catalysts used in the hydrocarbon synthesis from CO and H₂ by Group VIII metals and rhenium are considered. The properties of the catalytic systems thus formed are analysed.

Bibliography — 75 references.

Received 24th September 2004